

Family list**2** family member for: **JP2081033**

Derived from 1 application

1 PRODUCTION OF ORGANIC NONLINEAR OPTICAL FILM**Inventor:** YOSHIMURA TETSUZO; KUBOTA
YOSHINOBU**Applicant:** FUJITSU LTD**EC:** G02F1/361**IPC:** G02F1/35; B05D3/06; C08F2/34 (+17)**Publication info:** **JP2081033 A** - 1990-03-22**JP2790146B2 B2** - 1998-08-27

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

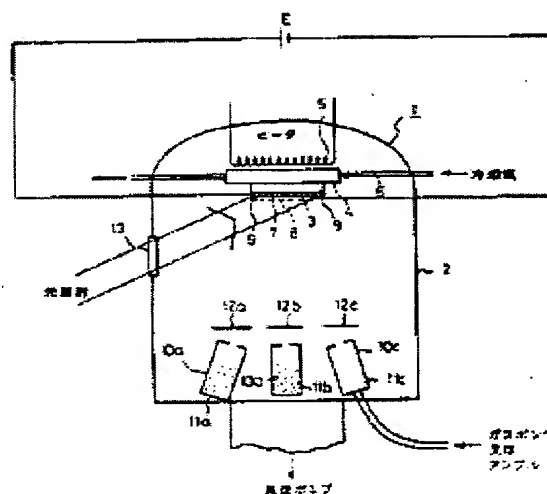
PRODUCTION OF ORGANIC NONLINEAR OPTICAL FILM

Patent number: JP2081033
Publication date: 1990-03-22
Inventor: YOSHIMURA TETSUZO; KUBOTA YOSHINOBU
Applicant: FUJITSU LTD
Classification:
- international: G02F1/35; B05D3/06; C08F2/34; C08F2/48; C23C16/00; C23C16/48; G02F1/355; G02F1/361; B05D3/06; C08F2/34; C08F2/46; C23C16/00; C23C16/48; G02F1/35; (IPC1-7): B05D3/06; C08F2/34; C08F2/48; C23C16/00; C23C16/48; G02F1/35
- european: G02F1/361
Application number: JP19880232704 19880919
Priority number(s): JP19880232704 19880919

Report a data error here

Abstract of JP2081033

PURPOSE: To improve performance by allowing monomers to fly onto a substrate by irradiation of light and orienting the same by impression of an electric field in a vacuum, thereby forming the org. nonlinear optical film.
CONSTITUTION: Various diacetylene compds. monomers such as MMA or HEMA are put as the monomers which can form a conjugated polymer (having a nonlinear optical effect) into K (Knusen) cells 10a, 10b in a vacuum chamber 2. The molecule such as MMA or HEMA which can form the polymer is supplied into the K cell 10c from the outside. After the inside of the chamber 2 is evacuated, the diacetylene monomers in the cells 10a, 10b are evaporated and are made to fly to a co-plate 3 under irradiation of UV rays or visible rays. On the other hand, the monomers are polymerized while the monomers are oriented by impressing a voltage E between the substrate 7 and a grid electrode 8, by which the nonlinear optical film is formed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-81033

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)3月22日

G 02 F 1/35	5 0 4	7348-2H
B 05 D 3/06	Z	6122-4F
C 08 F 2/34	MGF	8215-4J
2/48	MDH	8215-4J
C 23 C 16/00		8722-4K
16/48		8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑮ 発明の名称 有機非線形光学膜の作製方法

⑯ 特 願 昭63-232704

⑰ 出 願 昭63(1988)9月19日

⑱ 発 明 者 吉 村 徹 三 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑲ 発 明 者 久 保 田 嘉 伸 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑳ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

有機非線形光学膜の作製方法

2. 特許請求の範囲

1. 共役ポリマーを形成しうるモノマーを真空中において基板に飛来させ、かつ、光を照射して基板上に有機非線形光学膜を作製する方法。

2. モノマーを電場印加により配向させた請求項1の方法。

3. 共役ポリマーを形成しうるモノマーを真空中において基板に飛来させて光照射下に基板上に有機非線形光学膜を作製するに際し、予じめ基板上に形成された基板電極または基板背後に設けられた電極と基板前面に配置した電極との間に電場を印加して製膜する請求項1又は2の方法。

4. 基板前面の電極が多穴状または網目状である請求項3記載の方法。

5. 印加電圧の極性を製膜時に変化させる請求項2、3又は4記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔 概 要 〕

有機非線形光学膜の作製方法に関し、有機非線形光学膜を真空中で製膜する際、光照射による重合の促進、電場印加による配向制御性の向上を行い、高性能の非線形光学膜を作製する方法を提供することをその目的とし、

共役ポリマーを形成しうるモノマーを真空中において基板に飛来させ、かつ、光を照射して基板上に有機非線形光学膜を作製する。

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機非線形光学膜の作製方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、電気光学素子、光-光素子用材料として有機非線形材料が注目されているが、現状ではまだその非線形光学特性が不十分であり、実用化のためにはこれを向上させる必要がある。

従来HNA、SPCD、DANなど多数の非線形光学物質が知られているが、非線形光学特性などの点でまだ無機の代表的な電気光学材料であるニオブ酸リチ

特開平2-81033(2)

ウム (LiNbO_3) を大幅に上回るものがないのが現状である。また、3次非線形光学材料であるポリジアセチレンは、 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{esu}$ の $\chi^{(3)}$ を示すが、この程度の値ではLDを光源とする光-光素子の実用化は困難である。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明は、前記したような従来技術の背景から、2次および3次非線形光学効果が大きい材料の開発が望まれている現状に鑑み、

有機非線形光学膜を真空中で製膜する際、光照射による重合の促進、電場印加による配向制御性の向上を行い、高性能の非線形光学膜を作製する方法を提供することをその目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明に従えば、共役ポリマーを形成しうるモノマーを真空中において基板に飛来させ、かつ、光を照射して基板上有機非線形光学膜を作製する方法が提供される。

〔作用〕

本発明に従えば、有機非線形光学膜を作製する

に際し、真空中で共役ポリマーを形成できるモノマーを基板に飛来させて光を基板に照射して基板上でモノマーを重合させるため、高性能の非線形光学膜を形成することができる。

〔実施例〕

以下、図面を参照して本発明に係る有機非線形光学膜の作製方法について説明するが、本発明の範囲を以下の説明に限定するものであることはいうまでもない。

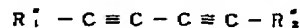
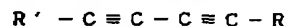
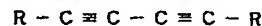
第1図は本発明において使用する製膜装置の一例を示す図面である。

第1図に示したように、本発明の非線形光学膜の作製方法に使用される非線形光学膜作製装置1は、例えば一般的な有機MBD (Molecular Beam Deposition) 装置を利用することができる。第1図の膜作製装置1において、真空ポンプ(図示しない)により例えば $10^{-6} \sim 10^{-10}$ トールの真空とされた真空チャンバ2内には基板3(例えばガラス、石英、シリコン)が取付けられた基板ホルダ4が設けられている。この基板ホルダ4は、ヒー

タ5と冷却媒(水、液体窒素または液体ヘリウム等)により冷却されている冷却器6とにより温度制御可能とされていて、基板3を最適な温度に設定できるようになされている。

真空チャンバ2内において、基板ホルダ4に取付けられた基板3に対面する端部位置には3つのK(クヌードセン)セル10a, 10b, 10cが設けられている。これら3つのKセルの内、2つのKセル10aおよび10b内には固体ソース11aおよび11bが入れられ、また、残りのKセル11cには真空チャンバ2の外部に設けられガスボンベまたはアンブル等(図示しない)から気体ソース11cが供給されるようになされている。そして、これら3つのKセル10a, 10b, 10cの上方にはそれぞれシャッタ12a, 12b, 12cが設けられていて、基板3に到達する各Kセルのソースの種類および量を制御できるようになされている。また、真空チャンバ2の側部には、基板3上に外部に設けた紫外線等の光源から光を照射するための光照射窓13が設けられている。なお、光源は装置1の内部に設けてもよい。

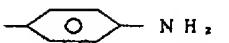
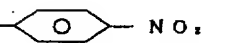
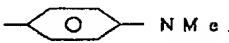

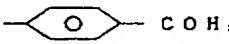
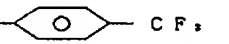
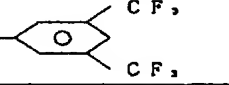
この第1図に示す装置(有機MBD装置)は本発明に係る非線形光学膜の作製方法が適用される装置の一例であり、本発明の有機膜の作製方法は、他に真空蒸着装置、イオンプレーティング装置およびクラスターイオンビーム装置、スパッタリング装置等を利用することもできる。ここで、Kセル10aには、非線形光学降下を有するモノマー分子が入れられており、また、Kセル10cには、例えば、真空チャンバ2の外部に設けられアンブル等からMMA(メタクリル酸メチル)またはHEMA(メタクリル酸ヒドロキシエチル)等のポリマー形成可能な分子が供給されるようになされている。この装置1を使用して本発明に従って有機非線形光学膜を作製するには、例えば表1に示すような一般式:



(上式において R_1^+ 、 R_2^+ : 無極性の原子もしくは基または水素を示す)

特開平2-81033 (3)

表一

R (ドナー基)	R' (アクセプター基)
$-\text{NH}_2$	$-\text{NO}_2$
 $-\text{NH}_2$	 $-\text{NO}_2$
$-\text{NMe}_2$	$-\text{CN}$
 $-\text{NMe}_2$	 $-\text{CN}$
$-\text{COH}_2$	$-\text{CF}_3$
 $-\text{COH}_2$	 $-\text{CF}_3$
	
$-\text{C}=\text{C}-\text{NH}_2$	$-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2$
$-\text{C}=\text{C}-\text{NMe}_2$	$-\text{C}=\text{C}-\text{CN}$
$-\text{C}=\text{C}-\text{COH}_2$	$-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$

(a)、及び(c)は本発明に従って基板3にジアセチレンなどのモノマーの分子14が付着して、光照射により基板3上で重合成長していく状態を模式的に表したものである。

第3図は本発明において利用することができる製膜装置のもう一つの例である。この例によれば、電場を基板付近に生じさせることにより、モノマーの配向性、さらにはポリマーの鎖の配向性を向上させ、非線形光学特性を向上させることができる。

即ち、この装置は、基板ホルダ4に取付けられている基板3には、予め基板電極7 (例えばNiCr, Ti, SnO₂, In₂O₃, Sn, Al, Au など) が形成されていて、その基板7に有機分子が到達されるようになっている。また、基板3に対向する位置には多孔状または網目状とされたグリッド電極8 (例えばステンレス、Al製) が設けられている。そして、基板電極7とグリッド電極8との間には直流電圧Eが加圧されるようになっている。ここで、基板電極7とグリッド電極8との間には、スパー

で表わされる各種ジアセチレン系化合物モノマーをK (クヌードセン) セルに入れ、これを真空中に (印又は減圧下、通常 10^{-2} ~ 10^{-4} トル又はそれ以下の真空圧下に) 蒸発せしめ、ジアセチレンモノマーを基板3に飛来させる。その際、光照射窓13を通して紫外線光または可視光を基板に照射する。これにより基板上でモノマーが重合反応を起こしジアセチレンの共役鎖が成長し膜ができる。

なお、基板3は必要に応じ加熱または冷却することができる。更にモノマーは真空チャンバ2の外側からガス化して導入してもよい。光照射は、モノマーの基板3への飛来と同時に進めてもよく、または間接的に行ってもよい。更に、モノマーの飛来と光照射とを交互に行わせてもよい。このようにすることにより、重合反応をより完全に行うことができる。また、用いるモノマーは複数種類であってもよい。これを同時に飛来させれば、共重合したポリマーの膜を基板3上に得られる。また、複数種類のモノマーを交互に飛来させれば、1次元ポリマーの超格子が形成される。第2図(a)、

サ9が挿入されていて、基板電極7とグリッド電極8との間隔が $10\mu\text{m}$ ~ 5mm となるようになっている。また、基板電極7とグリッド電極8との間に印加する電圧Eは、 100V ~ 1000KV が好ましい。

この装置を用いて基板3上に有機非線形光学膜を形成する状態を模式的に第4図に示した。即ち、第4図(a)に示したように、例えば、真空チャンバ内でKセル10aからガス化されたモノマー14をガラス等の基板3に到達させるようになっている。このモノマー分子14は、例えば、表1に示すような電気双極子を有する非線形光学物質であり、Kセル10aからグリッド電極8までの間において、その極性がランダムな方向を向くことになる。また、基板3上には、基板電極7が設けられている。

Kセル10aから放出されたモノマー分子14は、多孔状または網目状とされたグリッド電極8を通過して基板3に形成された基板電極7上に到達することになるが、このグリッド電極8から基板電極7までの間において、極性がランダムな方向を

特開平2-81033 (4)

向いていたモノマー分子14は、配向されて基板電極7上に堆積する。すなわち、例えば $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ の間隙を有する基板電極7とグリッド電極8との間には、例えば、 $100\text{V}\sim 1000\text{KV}$ の電圧Eが印加されていて、この基板電極7とグリッド電極8との間における電界によりモノマー分子14はその電界方向に配向して基板電極7上に到達させられることになる。このとき、例えば、真空チャンバの光照射窓13から基板3に対して紫外線が照射され、基板3に形成された基板電極5上には極性の揃ったモノマー分子14の膜が作製されることになる。

第3図(b)は、本発明の有機非線形光学膜の作製方法における他の実施例を示すものである。すなわち、第3図(b)の非線形光学膜は、基板3に形成した基板電極7上に絶縁体または半導体のバッファ層16を形成したものである。このように、基板電極7上にバッファ層16を形成することによって、非線形光学膜を構成しているモノマー分子14に対して基板電極7から電子等が直接影響を及

ぼさないように構成し、電子等によるモノマー分子14の分解および変質を防止して非線形光学効果を有効に発揮させるようになる。また、電極を基板背後に設ける、あるいは基板背後の基板ホルダーに設けることによっても同様の効果が得られる。

第3図(c)は、本発明の非線形光学膜の作製方法におけるさらに他の例を示すものである。すなわち、第3図(c)の有機膜は、基板3に形成した複数個の基板電極7を所望の形状にパターンニングし、その基板電極7のパターンニング形状に応じて非線形光学膜の配向部分(極性が揃った部分)を選択的に形成するようにしたものである。具体的には、基板3に対してパターンニングされた基板電極7が形成されていると、バッファ層16を介して形成される非線形光学膜は、基板電極7に対応する位置のモノマー分子14が主として基板電極7とグリッド電極8の間における電界の影響を受けて配向し、基板電極7が存在しない部分に対応する位置のモノマー分子14はその影響が少なく、配向度が低い。これにより、例えば、基板電極7に対応

する位置のモノマー分子14が大きな二次の非線形光学特性を生じ、それ以外のモノマー14は大きな二次の非線形光学特性を生じない。

特にこの方法はポリマー内のドナー、アクセプター基の配置を制御するのに適する。すなわち、第5図(a)、(b)及び(c)に模式的に示したように、電圧を一定の極性にして印加した場合、モノマーは一定の方向に配向し、ドナー、アクセプター、ドナー、アクセプター、…の順に例えば配列する。

また第6図(a)、(b)及び(c)に模式的に示したように、電圧の極性を反転させて製膜すると、それに応じてモノマーの向きが反転し、例えばドナー、アクセプター、アクセプター、ドナー、ドナー、アクセプター、…の順に配列する。

更に第7図(a)、(b)及び(c)に模式的に示すように、複数種類のモノマーを用いて、ドナー-アクセプター、ドナー、ドナー、ドナー、アクセプター…のような配列も可能である。

更に、第8図に模式的に示したように、いくつかの共役モノマーの分子14の時鎖を積層した後、

絶縁性分子(非電子正孔伝導性分子)の層15を挿入することにより、共役一次元ポリマーの量子井戸を形成することができる。

以上のような手法により、任意のドナー、アクセプターの配置が実現でき、最適配置をとらせることにより、非線形光学効果の大幅な向上が可能となる。

また飛来させるモノマーは複数種が潜在していてもよい。また疎水処理、親水処理、ラビングなど基板処理を行うこと、あるいは基板にp型又はn型半導体を用いることにより、モノマーの基板上での吸着状態、基板と分子の長軸とのなす角を調整できる。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば高性能の有機非線形光学膜を基板上で重合させて製膜することができ、またこの際に基板上に電場を印加することにより有機非線形光学膜の配向性を制御することができる。

4. 図面の簡単な説明

特開平2-81033(5)

第1図は本説明に係る非線形光学膜の作製方法に使用される装置の一例を模式的に示す図面であり、

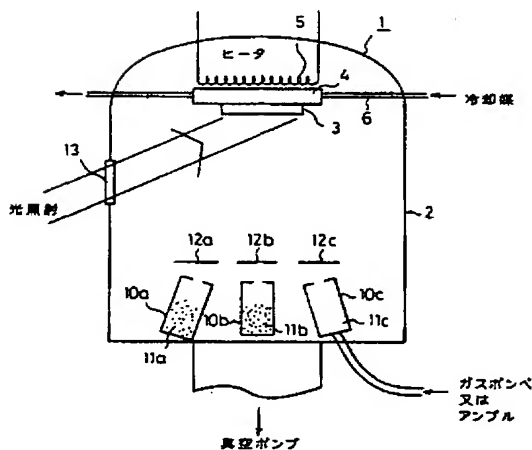
第2図は第1図の装置を用いて本発明に従って有機膜を形成する状態を模式的に示す図面であり、

第3図は本発明の非線形光学膜の作製方法に使用される装置の他の例を模式的に示す図面であり、

第4図～第8図は第3図の装置を用いて本発明に従って有機非線形光学膜を形成する、いくつかの例の状態を模式的に示す図面である。

(符号の説明)

- 1 … 有機膜作製装置、
- 2 … 真空チャンバ、
- 3 … 基板、
- 4 … 基板ホルダ、
- 5 … ヒータ、
- 6 … 冷却器、
- 7 … 基板電極、
- 8 … グリッド電極、
- 10a, 10b, 10c … Kセル、



第1図

- 1…有機膜作製装置
- 2…真空チャンバ
- 3…基板
- 4…基板ホルダ
- 5…ヒータ
- 6…冷却器
- 10…Kセル
- 11…固体又は気体ソース
- 12…シャッタ
- 13…光照射窓

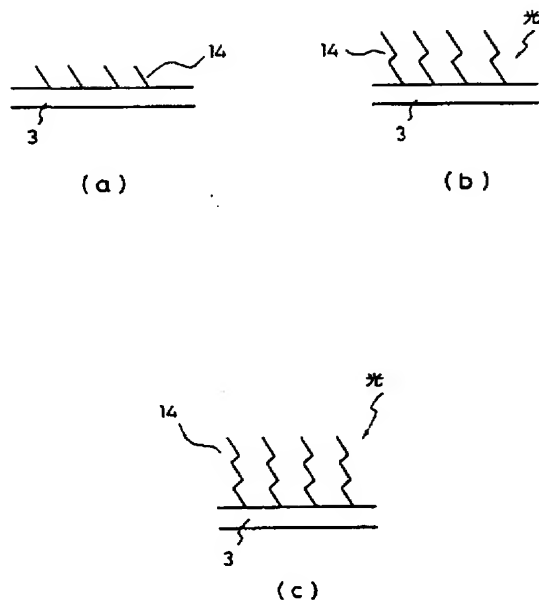
- 11a, 11b … 固体ソース、
- 11c … ガスソース、
- 12a, 12b, 12c … シャッタ。

特許出願人

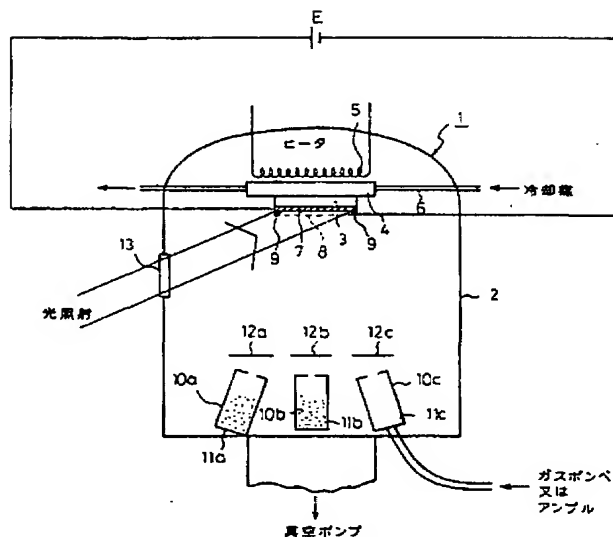
富士通株式会社

特許出願代理人

- 弁理士 青木 朗
- 弁理士 内田 幸男
- 弁理士 石田 敬
- 弁理士 山口 昭之
- 弁理士 西山 雅也

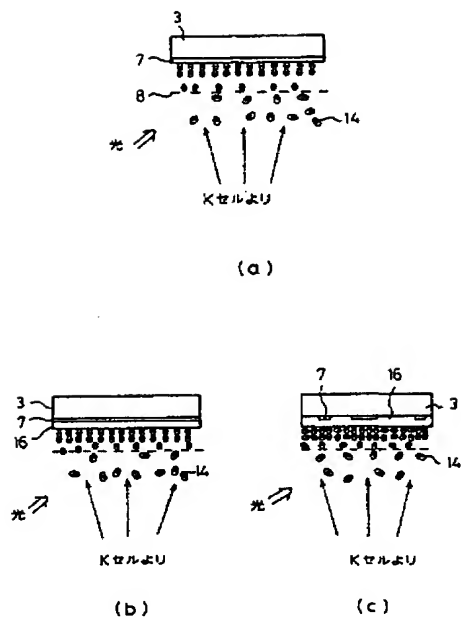


第2図

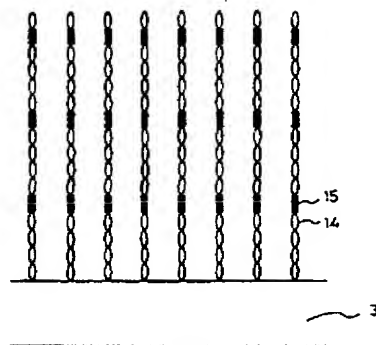


第 3 図

- | | |
|------------|----------------------|
| 1...真空チャンバ | 7...基板電極 |
| 2...高圧チャンバ | 8...グリッド電極 |
| 3...高板 | 10a, 10b, 10c...Kセル |
| 4...高板ホルダー | 11a, 11b...固体ソース |
| 5...ヒータ | 11c...気体ソース |
| 6...冷却器 | 12a, 12b, 12c...シャッタ |
| | 13...光照射器 |

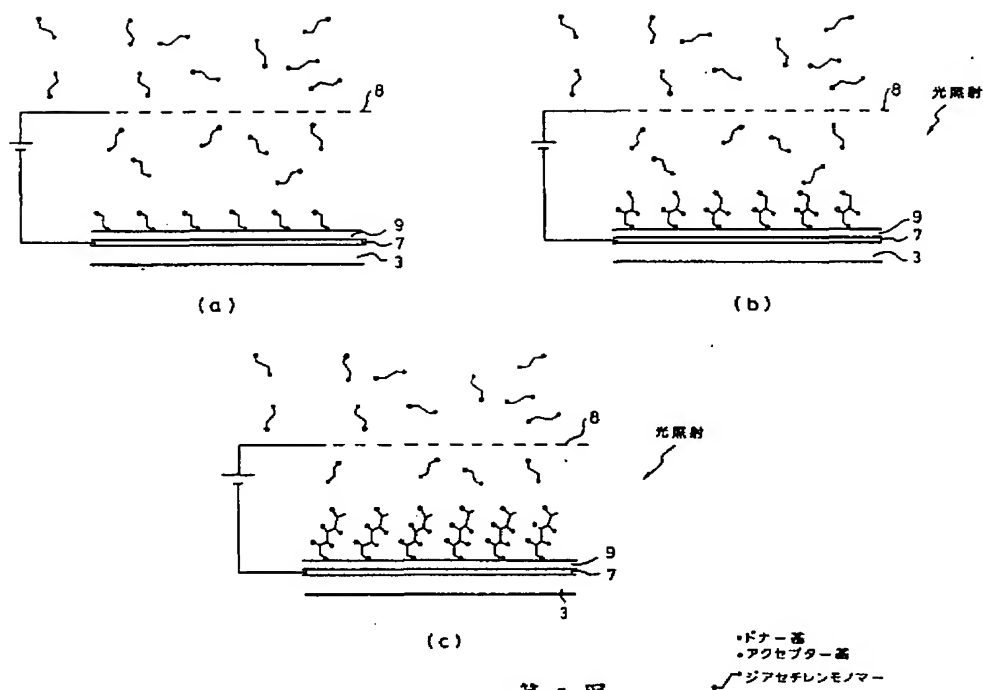


第 4 図

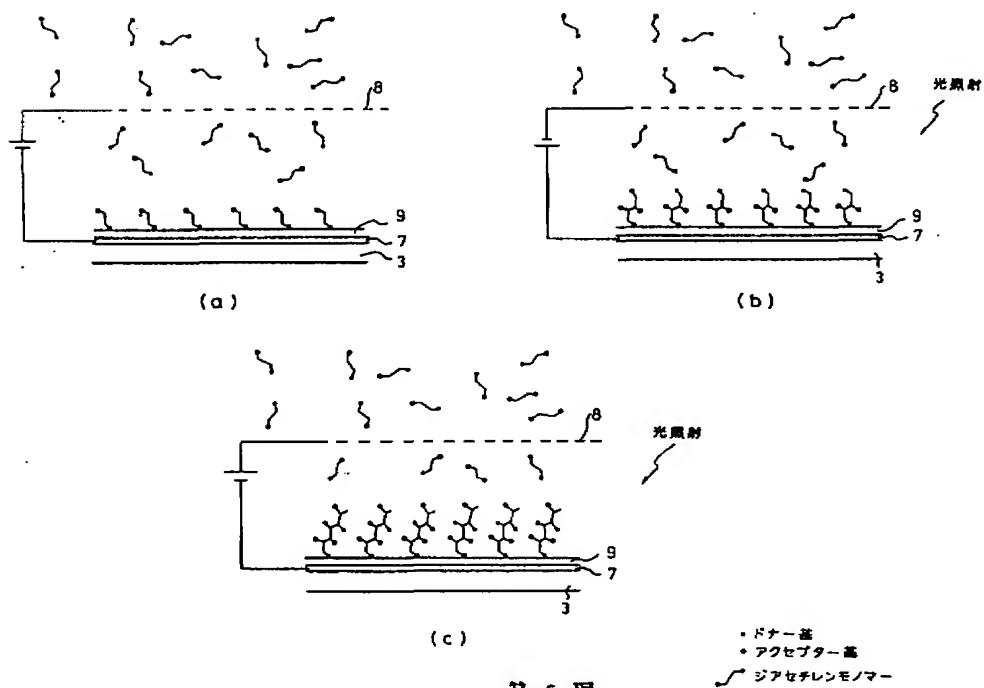


第 8 図

特開平2-81033 (7)

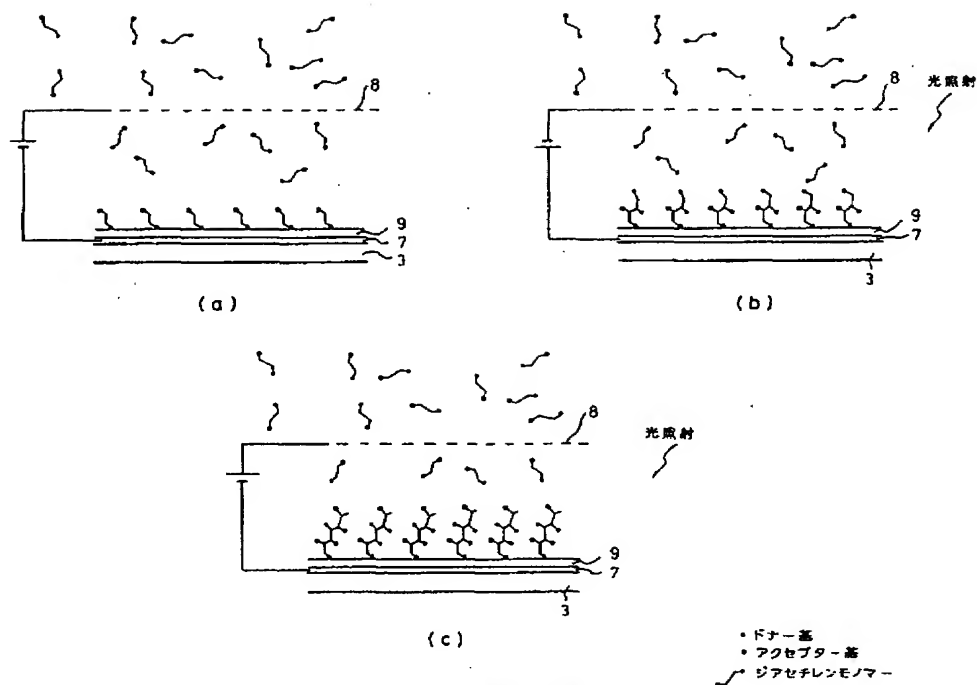


第 5 図



第 6 図

特開平2-81033(8)



第7図